



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : B01J 37/34, 31/24		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 97/24184 (43) Date de publication internationale: 10 juillet 1997 (10.07.97)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/02024 (22) Date de dépôt international: 18 décembre 1996 (18.12.96)		(81) Etats désignés: BR, CA, CN, JP, KR, MX, RU, SG, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) Données relatives à la priorité: 95/15880 29 décembre 1995 (29.12.95) FR		Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>	
(71) Déposant: RHONE-POULENC FIBER AND RESIN INTERMEDIATES [FR/FR]; 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex (FR).			
(72) Inventeurs: HORBEZ, Dominique; 4, rue des Longues-Raies, F-95130 Franconville (FR). HUSER, Marc; 65, rue Anatole-France, F-69100 Villeurbanne (FR). PERRON, Robert; La Pecolière, F-69390 Charly (FR).			
(74) Mandataire: VIGNALLY, Noël; Rhône-Poulenc Chimie, C.R.I.T. - Carrières, Boîte postale 62, F-69192 Saint-Fons Cédex (FR).			
(54) Title: PROCESS FOR THE ELECTROCHEMICAL PREPARATION OF CATALYSTS BASED ON TRANSITION METAL AND PHOSPHINE			
(54) Titre: PROCEDE DE PREPARATION ELECTROCHIMIQUE DE CATALYSEURS A BASE DE METAL DE TRANSITION ET DE PHOSPHINE			
(57) Abstract			
<p>The present invention relates to an electrochemical process for the preparation of compounds which can be used as catalysts. The disclosed compounds comprise more specifically a transition metal with an oxidation degree of 0 or 1 associated to at least one monodentate or bidentate hydrosoluble phosphine. The process for the electrochemical synthesis of catalysts comprises the treatment by electrolysis of an aqueous solution containing at least a compound of a transition metal and a monodentate or bidentate hydrosoluble phosphine placed within the cathode compartment of an electrolysis cell of an electrolyser.</p>			
(57) Abrégé			
<p>La présente invention concerne un procédé électrochimique de préparation de composés pouvant être utilisés comme catalyseurs. Les composés visés comportent plus spécifiquement au moins un métal de transition au degré d'oxydation 0 ou 1 associé à au moins une phosphine hydrosoluble monodentate ou bidentate. Le procédé de synthèse électrochimique des catalyseurs consiste à traiter par électrolyse une solution aqueuse contenant au moins un composé d'un métal de transition et une phosphine hydrosoluble monodentate ou bidentate, placée dans le compartiment cathodique d'une cellule d'électrolyse d'un électrolyseur.</p>			

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publient des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brésil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lithuanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettone	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbekistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

PROCEDE DE PREPARATION ELECTROCHIMIQUE DE CATALYSEURS
A BASE DE METAL DE TRANSITION ET DE PHOSPHINE

La présente invention concerne un procédé électrochimique de préparation de
5 composés pouvant être utilisés comme catalyseurs.

Les composés visés par le procédé de l'invention comportent au moins un métal de transition au degré d'oxydation 0 ou 1 associé à au moins une phosphine hydrosoluble monodentate ou bidentate.

De tels composés peuvent être utilisés par exemple comme catalyseurs à la place
10 des catalyseurs mis en oeuvre dans la réaction d'hydrocyanation de composés éthyléniques, telle que décrite dans le brevet FR-A-2338253. Dans le présent texte, ils seront nommés catalyseurs sans que cela limite leur domaine d'utilisation.

Le procédé de synthèse électrochimique des catalyseurs consiste à traiter par électrolyse une solution aqueuse contenant au moins un composé d'un métal de
15 transition et au moins une phosphine hydrosoluble monodentate ou bidentate, placée dans le compartiment cathodique d'une cellule d'électrolyse d'un électrolyseur.

La phosphine hydrosoluble mise en oeuvre dans le procédé de l'invention une phosphine monodentate répondant à la formule générale (I) :



dans laquelle :

- Ar1 et Ar2, identiques ou différents, représentent des groupes aryle ou aryle comportant un ou plusieurs substituants tels que :

25 - radical alkyle ou alcoxy ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- atome d'halogène,
- groupe nitrile,
- groupe nitro,
- groupe hydrophile comme :

30 -COOM, -SO₃M, -PO₃M, M représentant un reste cationique minéral ou organique choisi parmi le proton, les cations dérivés des métaux alcalins ou alcalino-terreux, les cations ammonium -N(R)₄ dans la formule desquels les symboles R, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, les autres cations dérivés de métaux dont les sels des
35 acides arylcarboxyliques, des acides arylsulfoniques ou des acides arylphosphoniques sont solubles dans l'eau,

-N(R)₃ dans la formule duquel les symboles R, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone,

-OH

5 - Ar₃ représente un groupe aryle comportant un ou plusieurs substituants tels que :

- radical alkyle ou alcoxy ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- atome d'halogène
- groupe nitrile,
- groupe nitro,

10 - groupe hydrophile comme :

- COOM, -PO₃M, M représentant un reste cationique minéral ou organique choisi parmi le proton, les cations dérivés des métaux alcalins ou alcalino-terreux, les cations ammonium -N(R)₄ dans la formule desquels les symboles R, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, les autres cations dérivés de métaux dont les sels des acides arylcarboxyliques ou des acides arylphosphoniques sont solubles dans l'eau,

15 -N(R)₃ dans la formule duquel les symboles R, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone,

20 -OH,
l'un au moins desdits substituants de Ar₃ étant un groupe hydrophile tel que défini précédemment,

- a représente 0 ou 1,
- b représente 0 ou 1,

25 - c représente 0 ou 1,

- D₁, D₂ et D₃, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, un groupe cycloalkyle, un groupe alkyle ou cycloalkyle comportant un ou plusieurs substituants tels que :

- radical alcoxy ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- atome d'halogène,
- groupe nitrile,
- groupe nitro,

30 - groupe hydrophile comme :

- COOM, -SO₃M, -PO₃M, M représentant un reste cationique minéral ou organique choisi parmi le proton, les cations dérivés des métaux alcalins ou alcalino-terreux, les cations ammonium -N(R)₄ dans la formule desquels les symboles R, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, les autres cations dérivés de métaux dont les sels des

acides carboxyliques, des acides sulfoniques ou des acides phosphoniques sont solubles dans l'eau,

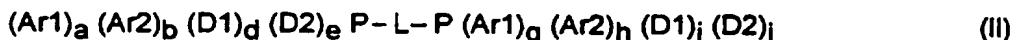
-N(R)₃ dans la formule duquel les symboles R, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone,

-OH

- d, e, f représentent 0 ou 1,

- la somme (a+b+c+d+e+f) est égale à 3

10 ou bidentate répondant à la formule générale (II) :



dans laquelle :

15 - Ar1, Ar2 ,D1 et D2 ont les significations indiquées précédemment pour la formule (I).
 - a, b, d, e, g, h, i et j représentent chacun 0 ou 1,
 - la somme (a+b+d+e) est égale à 2,
 - la somme (g+h+i+j) est égale à 2,
 - L représente un lien valentiel simple ou un radical hydrocarboné divalent tel qu'un
 20 radical alkylène, un radical cycloalkylène, un radical arylène, un radical dérivant d'un hétérocycle comportant un ou deux atomes d'oxygène, d'azote ou de soufre dans le cycle, ces différents radicaux cycliques étant liés directement à l'un des atomes de phosphore ou aux deux atomes de phosphore ou étant lié à l'un des atomes de phosphore ou aux deux par l'intermédiaire d'un radical alkylène linéaire ou ramifié ayant
 25 de 1 à 4 atomes de carbone, le ou les cycles éventuellement parties du radical divalent L pouvant comporter un ou plusieurs substituants tels que ceux définis pour Ar1, Ar2, D1 et D2.

On peut citer, comme exemples de métaux dont les sels des acides carboxyliques, 30 des acides sulfoniques ou des acides phosphoniques sont solubles dans l'eau, le plomb, le zinc et l'étain.

Par l'expression soluble dans l'eau, on entend dans le présent texte un composé soluble à au moins 0,01 g par litre d'eau.

Les phosphines hydrosolubles préférées sont les phosphines de formule (I) ou de 35 formule (II) dans lesquelles Ar1 et Ar2 sont des groupes phényle ou des groupes phényles comportant un ou deux substituants tels que définis précédemment, Ar3 est un groupe phényle comportant un ou deux substituants tels que définis précédemment, D1, D2, D3, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle ayant de 1 à 6

atomes de carbone, un groupe cycloalkyle ayant 5 à 8 atomes de carbone, un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone ou cycloalkyle ayant 5 à 8 atomes de carbone comportant un ou plusieurs substituants tels que définis précédemment, L est un lien valentiel simple, un radical alkylène ayant de 1 à 6 atomes de carbone, un radical 5 cycloalkylène monocyclique ou bicyclique ayant de 4 à 12 atomes de carbone, un radical phénylène, un radical diphénylène, un radical naphtylène, un radical dinaphtylène, un radical dérivant d'un hétérocycle comportant un ou deux atomes d'oxygène, d'azote ou de soufre dans le cycle, ces différents radicaux cycliques étant liés directement à l'un des atomes de phosphore ou aux deux atomes de phosphore ou 10 étant lié à l'un des atomes de phosphore ou aux deux par l'intermédiaire d'un radical alkylène linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de carbone, le ou les cycles éventuellement parties du radical divalent L pouvant comporter un ou plusieurs substituants tels que groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone.

Les phosphines hydrosolubles préférées sont les phosphines de formule (I) ou de 15 formule (II), dans lesquelles:

- le ou les substituants de Ar1 et Ar2, identiques ou différents, représentent des groupes tels que :

- radical alkyle ou alcoxy ayant 1 à 2 atomes de carbone,
- atome de chlore,

20 - groupe hydrophile comme :

-COOM, -SO₃M, -PO₃M, M représentant un reste cationique minéral ou organique choisi parmi le proton, les cations dérivés du sodium, du potassium, du calcium ou du baryum, les cations ammonium, tétraméthylammonium, tétraéthylammonium, tétrapropylammonium, tétrabutylammonium, les cations dérivés 25 du zinc, du plomb ou de l'étain,

-N(R)₃ dans la formule duquel les symboles R, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone,

-OH

30 - le ou les substituants de Ar3, identiques ou différents, représentent des groupes tels que :

- radical alkyle ou alcoxy ayant 1 à 2 atomes de carbone,
- atome de chlore,
- groupe hydrophile comme :

35 -COOM, -PO₃M, M représentant un reste cationique minéral ou organique choisi parmi le proton, les cations dérivés du sodium, du potassium, du calcium ou du baryum, les cations ammonium, tétraméthylammonium, tétraéthylammonium,

tétrapropylammonium, tétrabutylammonium, les cations dérivés du zinc, du plomb ou de l'étain,

5 -N(R)₃ dans la formule duquel les symboles R, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone,

-OH

globalement deux au moins desdits substituants de Ar1, Ar2, Ar3, D1, D2, D3 pour les phosphines de formule (I) et de Ar1, Ar2, D1, D2 pour les phosphines de formule (II) étant un groupe hydrophile tel que défini précédemment.

10 A titre d'exemples non limitatifs de phosphines de formule générale (I), on peut citer notamment la tris(hydroxyméthyl) phosphine, la tris(2-hydroxyéthyl) phosphine, la tris(3-hydroxypropyl) phosphine, la tris(2-carboxyméthyl) phosphine, le sel de sodium de la tris(3-carboxyphényl) phosphine, la tris(3-carboxyéthyl) phosphine, l'iodure de la tris(4-triméthylammoniumphényl) phosphine, le sel de sodium de la tris(2-phosphoéthyl) phosphine, la bis(2-carboxyéthyl) phényl phosphine, l'hydroxyméthyl bis(2-hydroxyéthyl) phosphine, le sel de sodium de la tris(paraphosphophényl) phosphine, le sel de sodium de la bis(métasulfophényl) paracarboxyphényl phosphine, le sel de sodium de la bis(métasulfophényl) sulfo-2 éthyl phosphine.

15 A titre d'exemples non limitatifs de phosphines de formule générale (II), on peut citer notamment le sel de sodium du 2,2'-bis[di(sulfonatophényl)phosphino]-1,1'-binaphtyl, le sel de sodium du 1,2-bis[di(sulfonatophényl)phosphinométhyl] cyclobutane (CBDTS), le 1,2-bis(dihydroxyméthyl-phosphino) éthane, le 1,3-bis(dihydroxyméthylphosphino) propane, le sel de sodium du 2,2'-bis[di(sulfonatophényl)phosphinométhyl]-1,1'-binaphtyl.

20 On peut bien évidemment utiliser des mélanges de plusieurs phosphines hydrosolubles définies précédemment.

25 Certaines des phosphines hydrosolubles de formule (I) ou (II) sont disponibles dans le commerce.

30 Pour la préparation des autres, on peut se référer aux procédés généraux ou particuliers de synthèse des phosphines décrits dans les ouvrages généraux comme Houben-Weyl, Method der organischen Chemie, organische Phosphor Verbindungen, teil 1 (1963).

35 Enfin, pour la préparation des dérivés hydrosolubles non décrits, on peut à partir des phosphines ne comportant pas de substituants hydrosolubles définis précédemment, procéder facilement à l'introduction d'un ou plusieurs de ces substituants hydrophiles. Ainsi les groupements sulfonates par exemple peuvent être introduits par la réaction de SO₃ dans l'acide sulfurique. Les groupes carboxylates,

phosphonates, ammonium quaternaires peuvent de même être introduits en appliquant les méthodes chimiques connues pour ce type de synthèse.

On utilise de préférence comme composés des métaux de transition des 5 composés du nickel, du cobalt, du fer, du palladium, du platine, du rhodium et de l'iridium. On utilise des composés solubles dans l'eau ou capables de passer en solution dans les conditions de la réaction. Le reste lié au métal n'est pas critique, dès l'instant qu'il satisfait à ces conditions.

Parmi les composés précités, les composés les plus préférés sont ceux du nickel. 10 On peut citer à titre d'exemples non limitatifs des composés tels que carboxylates (notamment acétate, formiate, citrate) de nickel, carbonate de nickel, bicarbonate de nickel, borate de nickel, bromure de nickel, chlorure de nickel, iodure de nickel, thiocyanate de nickel, cyanure de nickel, hydroxyde de nickel, hydrophosphite de nickel, phosphite de nickel, phosphate de nickel et dérivés, nitrate de nickel, sulfate de nickel, 15 sulfite de nickel, aryl- et alkyl-sulfonates de nickel.

Il n'est pas nécessaire que le composé du nickel soit lui-même soluble dans l'eau. Par exemple, le cyanure de nickel peu soluble dans l'eau se dissout bien dans une solution aqueuse de phosphine hydrosoluble.

La cellule d'électrolyse de l'électrolyseur utilisée dans le présent procédé, 20 comporte un compartiment cathodique et un compartiment anodique séparés par un élément séparateur.

La cathode de la cellule d'électrolyse peut être réalisée en un matériau tel que le platine, l'or, l'iridium, le ruthénium, le palladium, le nickel, le graphite, le carbone vitreux, le fer, un acier inoxydable, un acier spécial, le plomb, le zinc, le cadmium, le mercure, 25 un amalgame. Elle peut être constituée également par du titane, du tantalum, du nickel ou d'un acier inoxydable, revêtu d'une couche de platine, d'or, d'iridium, de ruthénium, d'un mélange de plusieurs de ces métaux, d'oxydes de platine, de palladium, d'iridium, de rhodium, de ruthénium, d'osmium, de tantalum ou d'un mélange de plusieurs de ces oxydes.

30 La cathode peut avoir une structure plane telle que plaque, grille ou une structure volumique ; elle peut notamment être trouée ou déployée. Comme types de structures volumiques, on peut utiliser des empilements granulaires des matériaux cités précédemment, des feutres ou des mousses de ces matériaux.

L'anode peut être réalisée en un matériau tel que le platine, l'or, l'iridium, 35 le ruthénium, le palladium, le nickel, le graphite, le carbone vitreux, un acier inoxydable, un acier spécial, le plomb. Elle peut être constituée également par du titane ou du tantalum revêtu d'une couche de platine, d'or, d'iridium, de ruthénium, d'un mélange de

plusieurs de ces métaux, d'oxydes de platine, de palladium, d'iridium, de rhodium, de ruthénium, d'osmium, de tantale ou d'un mélange de plusieurs de ces oxydes.

La structure de l'anode peut être de différents types comme cela a été défini pour la cathode.

5 L'élément séparateur de la cellule d'électrolyse est constitué par une membrane échangeuse d'ions ou un diaphragme poreux.

Les membranes peuvent être du type cationique, notamment préparées à partir de résines échangeuses de cation possédant des groupes acides comme les groupes sulfoniques ou des groupes carboxyliques. De préférence, on utilisera les membranes 10 préparées avec des résines sulfoniques. Comme membranes de cette sorte, on peut citer par exemple celles qui sont vendues sous les marques commerciales Nafion® (membranes sulfoniques perfluorées) ou Selemion®.

15 Les membranes peuvent aussi être de type anionique, mais les membranes cationiques sont généralement préférées, car elles présentent un certain nombre d'avantages. Elles sont notamment plus solides que les membranes anioniques et elles permettent également d'opérer avec des intensités de courant plus élevées.

Les diaphragmes poreux peuvent être notamment des diaphragmes en céramique poreuse, des diaphragmes en fibres synthétiques tissées ou non-tissées, des diaphragmes déposés à base de fibres d'amiante ou de fibres synthétiques.

20 L'élément séparateur peut être disposé en appui sur l'anode ou sur la cathode.

Comme indiqué précédemment, dans le compartiment cathodique se trouve la solution aqueuse comprenant la phosphine hydrosoluble monodentate ou bidentate et le composé du métal de transition. La concentration initiale en phosphine hydrosoluble monodentate ou bidentate se situe généralement entre 10^{-3} mole/litre et 1 mole/litre.

25 La concentration initiale en composé du métal de transition, notamment en composé du nickel, se situe généralement entre 10^{-5} mole/litre et 1 mole/litre.

On peut rajouter dans le compartiment cathodique d'autres composés permettant d'augmenter la conductivité de l'électrolyte, tels que par exemple des sels solubles.

30 On peut également rajouter des agents complexants susceptibles de modifier le potentiel auquel est effectuée la réduction du métal de transition. Comme exemples de tels agents complexants, on peut citer les cyanures et les chlorures.

La solution du compartiment cathodique peut en outre comprendre des composés dont le rôle est de compléter le catalyseur préparé par le procédé de l'invention.

Ces composés sont notamment des acides de Lewis.

35 Par acide de Lewis, on entend dans le présent texte, selon la définition usuelle, des composés accepteurs de doublets électroniques.

On peut mettre en oeuvre notamment les acides de Lewis cités dans l'ouvrage édité par G.A. OLAH "Friedel-Crafts and related Reactions", tome I, pages 191 à 197 (1963).

Les acides de Lewis qui peuvent être mis en oeuvre dans le compartiment cathodique sont choisis parmi les composés des éléments des groupes Ib, IIB, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Va, Vb, VIb, VIIb et VIII de la Classification périodique des éléments, telle que publiée dans *Handbook of chemistry and physics*, 51st Edition (1970-1971) of The Chemical Rubber Co, dans la mesure où lesdits composés sont au moins partiellement solubles et stables dans l'eau ou plus généralement dans la solution aqueuse à traiter par électrolyse. Ces composés sont le plus souvent, mais de manière non limitative, des sels, notamment des halogénures, de préférence chlorures et bromures, des sulfates, des nitrates, des sulfonates, notamment des trifluorométhanesulfonates, des carboxylates, des acétylacétonates, des tétrafluoroborates et des phosphates.

A titre d'exemples non limitatifs de tels acides de Lewis, on peut citer le chlorure de zinc, le bromure de zinc, l'iodure de zinc, le trifluorométhanesulfonate de zinc, l'acétate de zinc, le nitrate de zinc, le tétrafluoroborate de zinc, le chlorure de manganèse, le bromure de manganèse, le chlorure de nickel, le bromure de nickel, le cyanure de nickel, l'acétylacétonate de nickel, le chlorure de cadmium, le bromure de cadmium, le chlorure stanneux, le bromure stanneux, le sulfate stanneux, le tartrate stanneux, les chlorures, bromures, sulfates, nitrates, carboxylates ou trifluorométhane-sulfonates des éléments des terres rares comme le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le samarium, l'euroium, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'holmium, l'erbium, le thulium, l'ytterbium et le lutétium, le chlorure de cobalt, le chlorure ferreux, le chlorure d'yttrium.

On peut bien entendu mettre en oeuvre des mélanges de plusieurs acides de Lewis.

Parmi les acides de Lewis qui peuvent être utilisés, on peut citer tout particulièrement le chlorure de zinc, le bromure de zinc, le sulfate de zinc, le tétrafluoroborate de zinc, le chlorure stanneux, le bromure stanneux, les mélanges chlorure de zinc/chlorure stanneux, le chlorure de nickel, le bromure de nickel, l'acétylacétonate de nickel.

L'acide de Lewis mis en oeuvre représente généralement de 0 à 50 moles par mole de composé de métal de transition, plus particulièrement de composé du nickel, et de préférence de 0 à 10 moles par mole.

Le compartiment anodique contient une solution aqueuse d'un anolyte qui peut être constitué par un acide tel que notamment l'acide sulfurique, l'acide nitrique,

les acides carboxyliques solubles dans l'eau comme l'acide acétique, par leurs sels notamment de sodium, de potassium, d'ammonium ou d'ammonium quaternaire ou par une base telle que notamment la soude ou la potasse. De préférence, l'anolyte sera choisi parmi l'acide sulfurique et ses sels, notamment le sulfate dipotassique,

5 l'hydrogénosulfate de potassium, le sulfate disodique, l'hydrogénosulfate de sodium.

L'anolyte peut aussi être constitué par une ou plusieurs phosphines hydrosolubles définies précédemment.

La concentration initiale de l'anolyte dans la solution du compartiment anodique est généralement de 10^{-3} mole/litre à 3 moles/litre.

10 Le courant électrique mis en oeuvre dans le procédé de l'invention est défini par son intensité et le potentiel à la cathode. Le potentiel peut être maintenu constant pendant la durée de l'électrolyse (potentiostatique). Une autre possibilité est de maintenir constante l'intensité (intensiostatique). En fonctionnement continu du procédé de l'invention, ces deux variantes sont équivalentes.

15 Lorsque l'on opère à potentiel constant, la valeur de celui-ci peut être facilement déterminée par l'homme du métier par le tracé de courbes intensité/potentiel.

La densité de courant peut atteindre 30 A/dm^2 . Elle est ajustée en fonction de la quantité de métal de transition à réduire.

La température à laquelle on opère se situe généralement de 0°C à 95°C .

20 Une variante intéressante du procédé de l'invention consiste à régénérer un catalyseur usé, c'est-à-dire un catalyseur ayant servi et étant devenu au moins partiellement inactif. Ainsi, un catalyseur à base de phosphine hydrosoluble monodentate ou bidentate et d'un métal de transition au degré d'oxydation 0 ou 1,

25 contenant aussi éventuellement un ou plusieurs acides de Lewis, utilisé dans la réaction d'hydrocyanation du butadiène et/ou de pentène-nitriles se désactive progressivement, en particulier par oxydation du métal de transition. Celui-ci, et plus particulièrement le nickel, est transformé au moins en partie en cyanure. En fin de réaction d'hydrocyanation, la phase aqueuse contenant notamment la phosphine hydrosoluble

30 monodentate ou bidentate et le composé du métal de transition peut être aisément séparée de la phase organique. Cette phase aqueuse peut contenir des quantités variables de composés initialement introduits comme le butadiène et/ou les pentène-nitriles ou formés en cours de réaction comme l'adiponitrile, le méthyl-glutaronitrile, l'éthyl-succinonitrile, les pentène-nitriles, les méthylbutène-nitriles. La phase aqueuse

35 est traitée électrochimiquement comme décrit précédemment afin de régénérer le catalyseur.

L'exemple qui suit illustre l'invention.

EXEMPLEAppareillage utilisé.

La cellule d'électrolyse est composée d'un récipient cylindrique en verre ayant un volume utile d'environ 100 ml, dans lequel se trouve une cathode sous forme d'une grille en platine, un puits anodique cylindrique, placé à l'intérieur de la grille cathodique et comportant à base une membrane en résine de type Nafion 417® et dans lequel plonge l'anode sous forme de plaque de platine.

L'électrolyseur est relié à un potentiostat qui permet de maintenir le potentiel de la cathode à une valeur de -1,2 Volt par rapport à une électrode de référence Ag/AgCl.

Abréviations utilisées :

3PN = pentène-3 nitrile

ADN = adiponitrile

RT = sélectivité en un composé obtenu par rapport au composé de départ transformé

t.o. = turn-over = nombre de mmol de dinitriles formés par mmol de Ni(0) engagé

COD = cyclo-octadiène.

On charge dans le compartiment cathodique d'un électrolyseur 50 ml d'une solution aqueuse renfermant 7,5 mmol de cyanure de nickel $\text{Ni}(\text{CN})_2$ et 15 mmol du sel de sodium du 1,2-bis[di(sulfonatophényl) phosphinométhyl] cyclobutane (CBDTS).

Dans le compartiment anodique, on charge 50 ml d'une solution aqueuse d'acide sulfurique (0,02N).

L'électrolyse est réalisée à 25°C au potentiel contrôlé de -1,2 Volt.

Des prélèvements sont régulièrement effectués afin de doser le Ni(II) restant par polarographie.

Après 15 h d'électrolyse, 80 % du Ni(II) sont convertis en Ni(0).

Tests en hydrocyanation du pentène-3 nitrile de la solution 1 de catalyseur générée électrochimiquement.

Essais	Catalyseur	Ni(0) (mmol)	HCN (mmol/h)	RTADN (%)	t.o.
CE1 *	$\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{CBDTS}$	4,5	44	81	4
CE2 **	$\text{Ni}(\text{CN})_2/\text{CBDTS}$	0	44	0	0
Exemple	solution 1	3,6	35	80	5

Conditions opératoires des tests d'hydrocyanation :

- 3PN : 204 mmol ; ZnCl₂ : 20 mmol ; 65°C ; 0,5 h.

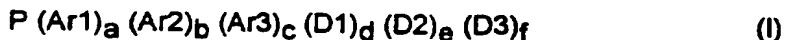
CE1 * = essai comparatif avec un catalyseur préparé par échange des ligands COD de Ni(COD)₂ par le CBDTS,

5 CE2 ** = essai comparatif avec une solution de Ni(CN)₂(CBDTS) non traitée électrochimiquement.

REVENDICATIONS

1) Procédé de préparation électrochimique de catalyseurs comportant au moins un métal de transition au degré d'oxydation 0 ou 1, associé à au moins une phosphine hydrosoluble monodentate ou bidentate, caractérisé en ce qu'il consiste à traiter par électrolyse une solution aqueuse contenant au moins un composé d'un métal de transition et au moins une phosphine hydrosoluble monodentate ou bidentate, placée dans le compartiment cathodique d'une cellule d'électrolyse d'un électrolyseur, la phosphine monodentate répondant à la formule générale (I) :

10



dans laquelle :

- Ar1 et Ar2, identiques ou différents, représentent des groupes aryle ou aryle

15 comportant un ou plusieurs substituants tels que :

- radical alkyle ou alcoxy ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- atome d'halogène,
- groupe nitrile,
- groupe nitro,

20 - groupe hydrophile comme :

-COOM, -SO₃M, -PO₃M, M représentant un reste cationique minéral ou organique choisi parmi le proton, les cations dérivés des métaux alcalins ou alcalino-terreux, les cations ammonium -N(R)₄ dans la formule desquels les symboles R, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, les autres cations dérivés de métaux dont les sels des acides arylcarboxyliques, des acides arylsulfoniques ou des acides arylphosphoniques sont solubles dans l'eau,

25 -N(R)₃ dans la formule duquel les symboles R, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone,

30 -OH

- Ar3 représente un groupe aryle comportant un ou plusieurs substituants tels que :

- radical alkyle ou alcoxy ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- atome d'halogène
- groupe nitrile,
- groupe nitro,
- groupe hydrophile comme :

35

-COOM, -PO₃M, M représentant un reste cationique minéral ou organique choisi parmi le proton, les cations dérivés des métaux alcalins ou alcalino-terreux, les cations ammonium -N(R)₄ dans la formule desquels les symboles R, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, les autres cations dérivés de métaux dont les sels des acides arylcarboxyliques ou des acides arylphosphoniques sont solubles dans l'eau,

5 -N(R)₃ dans la formule duquel les symboles R, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone,

10 -OH,
l'un au moins desdits substituants de Ar₃ étant un groupe hydrophile tel que défini précédemment,
- a représente 0 ou 1,
- b représente 0 ou 1,

15 - c représente 0 ou 1,
- D₁, D₂ et D₃, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, un groupe cycloalkyle, un groupe alkyle ou cycloalkyle comportant un ou plusieurs substituants tels que :
- radical alcoxy ayant 1 à 4 atomes de carbone,

20 - atome d'halogène,
- groupe nitrile,
- groupe nitro,
- groupe hydrophile comme :
-COOM, -SO₃M, -PO₃M, M représentant un reste cationique minéral ou

25 organique choisi parmi le proton, les cations dérivés des métaux alcalins ou alcalino-terreux, les cations ammonium -N(R)₄ dans la formule desquels les symboles R, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, les autres cations dérivés de métaux dont les sels des acides carboxyliques, des acides sulfoniques ou des acides phosphoniques sont

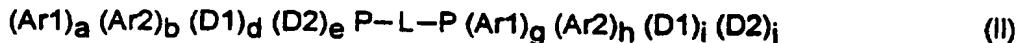
30 solubles dans l'eau,

-N(R)₃ dans la formule duquel les symboles R, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone,

-OH

35 - d, e, f représentent 0 ou 1,
- la somme (a+b+c+d+e+f) est égale à 3

ou bidentate répondant à la formule générale (II) :



5 dans laquelle :

- Ar1, Ar2 , D1 et D2 ont les significations indiquées précédemment pour la formule (I),
- a, b, d, e, g, h, i et j représentent chacun 0 ou 1,
- la somme (a+b+d+e) est égale à 2,
- la somme (g+h+i+j) est égale à 2,

10 - L représente un lien valentiel simple ou un radical hydrocarboné divalent tel qu'un radical alkylène, un radical cycloalkylène, un radical arylène, un radical dérivant d'un hétérocycle comportant un ou deux atomes d'oxygène, d'azote ou de soufre dans le cycle, ces différents radicaux cycliques étant liés directement à l'un des atomes de phosphore ou aux deux atomes de phosphore ou étant lié à l'un des atomes de phosphore ou aux deux par l'intermédiaire d'un radical alkylène linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de carbone, le ou les cycles éventuellement parties du radical divalent L pouvant comporter un ou plusieurs substituants tels que ceux définis pour Ar1, Ar2, D1 et D2.

20 2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la cellule d'électrolyse de l'électrolyseur comporte un compartiment cathodique et un compartiment anodique séparés par un élément séparateur constitué par une membrane échangeuse d'ions ou un diaphragme poreux.

25 3) Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la cathode de la cellule d'électrolyse est en un matériau tel que le platine, l'or, l'iridium, le ruthénium, le palladium, le nickel, le graphite, le carbone vitreux, le fer, un acier inoxydable, un acier spécial, le plomb, le zinc, le cadmium, le mercure, un amalgame ou être constituée par du titane, du tantal, du nickel ou d'un acier inoxydable, revêtu d'une 30 couche de platine, d'or, d'iridium, de ruthénium, d'un mélange de plusieurs de ces métaux, d'oxydes de platine, de palladium, d'iridium, de rhodium, de ruthénium, d'osmium, de tantal ou d'un mélange de plusieurs de ces oxydes.

4) Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la cathode et l'anode de la cellule d'électrolyse ont une structure plane telle que plaque, grille ou une structure volumique et qu'elles sont trouées ou déployées.

5) Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la cathode ou l'anode a une structure volumique choisie parmi les empilements granulaires des matériaux qui la constituent, les feutres ou les mousses de cesdits matériaux.

5 6) Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'anode est un matériau tel que le platine, l'or, l'iridium, le ruthénium, le palladium, le nickel, le graphite, le carbone vitreux, un acier inoxydable, un acier spécial, le plomb ou être constituée par du titane ou du tantalé revêtu d'une couche de platine, d'or, d'iridium, de ruthénium, d'un mélange de plusieurs de ces métaux, d'oxydes de platine, 10 de palladium, d'iridium, de rhodium, de ruthénium, d'osmium, de tantalé ou d'un mélange de plusieurs de ces oxydes.

15 7) Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'élément séparateur est choisi parmi les membranes de type cationique, préparées à partir de résines échangeuses de cation possédant des groupes acides comme les groupes sulfoniques ou des groupes carboxyliques et de préférence parmi les membranes préparées avec des résines sulfoniques.

20 8) Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'élément séparateur est choisi parmi les diaphragmes en céramique poreuse, les diaphragmes en fibres synthétiques tissées ou non-tissées, les diaphragmes déposés à base de fibres d'amiante ou de fibres synthétiques.

25 9) Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que les phosphines hydrosolubles préférées sont les phosphines de formule (I) ou de formule (II) dans lesquelles Ar1 et Ar2 sont des groupes phényle ou des groupes phényles comportant un ou deux substituants tels que définis dans la revendication 1, Ar3 est un groupe phényle comportant un ou deux substituants tels que définis précédemment dans la revendication 1, D1, D2, D3, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle ayant 5 à 8 atomes de carbone, un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone ou cycloalkyle ayant 5 à 8 atomes de carbone comportant un ou plusieurs substituants tels que définis précédemment dans la revendication 1, L est un lien valentiel simple, un radical alkylène ayant de 1 à 6 atomes de carbone, un radical cycloalkylène monocyclique ou bicyclique ayant de 4 à 12 atomes de carbone, un radical phénylène, un radical diphenylène, 30 un radical naphtylène, un radical dinaphtylène, un radical dérivant d'un hétérocycle comportant un ou deux atomes d'oxygène, d'azote ou de soufre dans le cycle,

ces différents radicaux cycliques étant liés directement à l'un des atomes de phosphore ou aux deux atomes de phosphore ou étant lié à l'un des atomes de phosphore ou aux deux par l'intermédiaire d'un radical alkylène linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de carbone, le ou les cycles éventuellement parties du radical divalent L pouvant 5 comporter un ou plusieurs substituants tels que groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone.

10) Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que les phosphines hydrosolubles préférées sont les phosphines de formule (I) ou de formule 10 (II) dans lesquelles:

- le ou les substituants de Ar1 et Ar2, identiques ou différents, représentent des groupes tels que :
- radical alkyle ou alcoxy ayant 1 à 2 atomes de carbone,
- atome de chlore,
- 15 groupe hydrophile comme :
-COOM, -SO₃M, -PO₃M, M représentant un reste cationique minéral ou organique choisi parmi le proton, les cations dérivés du sodium, du potassium, du calcium ou du baryum, les cations ammonium, tétraméthylammonium, tétraéthylammonium, tétrapropylammonium, térabutylammonium, les cations dérivés 20 du zinc, du plomb ou de l'étain,
- N(R)₃ dans la formule duquel les symboles R, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone,
- OH

25 - le ou les substituants de Ar3, identiques ou différents, représentent des groupes tels que :

- radical alkyle ou alcoxy ayant 1 à 2 atomes de carbone,
- atome de chlore,
- 30 groupe hydrophile comme :
-COOM, -PO₃M, M représentant un reste cationique minéral ou organique choisi parmi le proton, les cations dérivés du sodium, du potassium, du calcium ou du baryum, les cations ammonium, téraméthylammonium, téraéthylammonium, tétrapropylammonium, térabutylammonium, les cations dérivés du zinc, du plomb ou de l'étain,
- N(R)₃ dans la formule duquel les symboles R, identiques ou différents, 35 représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone,
- OH

globalement deux au moins desdits substituants de Ar1, Ar2, Ar3, D1, D2, D3 pour les phosphines de formule (I) et de Ar1, Ar2, D1, D2 pour les phosphines de formule (II) étant un groupe hydrophile tel que défini précédemment.

5 11) Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la phosphine hydrosoluble monodentate de formule générale (I) est choisie parmi la tris(hydroxyméthyl) phosphine, la tris(2-hydroxyéthyl) phosphine, la tris(3-hydroxypropyl) phosphine, la tris(2-carboxyméthyl) phosphine, le sel de sodium de la tris(3-carboxyphényl) phosphine, la tris(3-carboxyéthyl) phosphine, l'iodure de la
10 tris(4-triméthylammoniumphényl) phosphine, le sel de sodium de la tris(2-phosphoéthyl) phosphine, la bis(2-carboxyéthyl) phényl phosphine, l'hydroxyméthyl bis(2-hydroxyéthyl) phosphine, le sel de sodium de la tris(paraphosphophényl) phosphine, le sel de sodium de la bis(métasulfophényl) paracarboxyphényl phosphine, le sel de sodium de la bis(métasulfophényl) sulfo-2 éthyl
15 phosphine..et la phosphine bidentate de formule générale (II) est choisie parmi le sel de sodium du 2,2'-bis[di(sulfonatophényl)phosphino]-1,1'-binaphtyl, le sel de sodium du 1,2-bis[di(sulfonatophényl)phosphinométhyl] cyclobutane (CBDTS), le 1,2-bis(dihydroxyméthyl-phosphino) éthane, le 1,3-bis(dihydroxyméthylphosphino) propane, le sel de sodium du 2,2'-bis[di(sulfonatophényl)phosphinométhyl]-1,1'-binaphtyl.
20

12) Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le composé de métal de transition est choisi parmi les composés du nickel, du cobalt, du fer, du palladium, du platine, du rhodium et de l'iridium, solubles dans l'eau ou capables de passer en solution dans les conditions de la réaction.
25

13) Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que le composé de métal de transition est choisi parmi les composés du nickel tels que les carboxylates, notamment acétate, formiate, citrate, de nickel, carbonate de nickel, bicarbonate de nickel, borate de nickel, bromure de nickel, chlorure de nickel, iodure de nickel, thiocyanate de nickel, cyanure de nickel, hydroxyde de nickel, hydrophosphite de nickel, phosphite de nickel, phosphate de nickel et ses dérivés, nitrate de nickel, sulfate de nickel, sulfite de nickel, aryl- et alkyl-sulfonates de nickel.
30

14) Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que dans le compartiment cathodique la concentration initiale en phosphine sulfonée se situe entre 10^{-3} mole/litre et 1 mole/litre et la concentration initiale en composé du métal de transition, notamment en composé du nickel, se situe entre 10^{-5} mole/litre et 1 mole/litre.

15) Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que le compartiment cathodique comporte d'autres composés permettant d'augmenter la conductivité de l'électrolyte tels que des sels solubles, des agents complexants susceptibles de modifier le potentiel auquel est effectuée la réduction du métal de transition tels que les cyanures ou les chlorures et des acides de Lewis.

16) Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que l'acide de Lewis mis en oeuvre dans le compartiment cathodique est choisi parmi les composés des éléments des groupes Ib, IIB, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Va, Vb, VIb, VIIb et VIII de la Classification périodique des éléments, telle que publiée dans *Handbook of chemistry and physics*, 51st Edition (1970-1971) of The Chemical Rubber Co, dans la mesure où lesdits composés sont au moins partiellement solubles et stables dans l'eau ou plus généralement dans la solution aqueuse à traiter par électrolyse, de préférence parmi les sels, notamment les halogénures, de préférence chlorures et bromures, les sulfates, les nitrates, les sulfonates, notamment les trifluorométhanesulfonates, les carboxylates, les acétylacétonates, les tétrafluoroborates et les phosphates.

17) Procédé selon l'une des revendications 15 ou 16, caractérisé en ce que l'acide de Lewis est choisi parmi le chlorure de zinc, le bromure de zinc, l'iodure de zinc, le trifluorométhanesulfonate de zinc, l'acétate de zinc, le nitrate de zinc, le tétrafluoroborate de zinc, le chlorure de manganèse, le bromure de manganèse, le chlorure de nickel, le bromure de nickel, le cyanure de nickel, l'acétylacétonate de nickel, le chlorure de cadmium, le bromure de cadmium, le chlorure stanneux, le bromure stanneux, le sulfate stanneux, le tartrate stanneux, les chlorures, bromures, sulfates, nitrates, carboxylates ou trifluorométhanesulfonates des éléments des terres rares comme le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le samarium, l'europtium, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'holmium, l'erbium, le thulium, l'ytterbium et le lutétium, le chlorure de cobalt, le chlorure ferreux, le chlorure d'yttrium.

18) Procédé selon l'une des revendications 15 à 17, caractérisé en ce que l'acide de Lewis est choisi parmi le chlorure de zinc, le bromure de zinc, le sulfate de zinc, le tétrafluoroborate de zinc, le chlorure stanneux, le bromure stanneux, les mélanges chlorure de zinc/chlorure stanneux, le chlorure de nickel, le bromure de nickel, 5 l'acétylacétonate de nickel.

10 19) Procédé selon l'une des revendications 1 à 18, caractérisé en ce que l'acide de Lewis représente de 0 à 50 moles par mole de composé de métal de transition, plus particulièrement de composé du nickel, et de préférence de 0 à 10 moles par mole.

10 20) Procédé selon l'une des revendications 1 à 19, caractérisé en ce que le compartiment anodique contient une solution aqueuse d'un anolyte constitué par un acide tel que notamment l'acide sulfurique, l'acide nitrique, les acides carboxyliques solubles dans l'eau comme l'acide acétique, par les sels correspondants tels que de sodium, de potassium, d'ammonium ou d'ammonium quaternaire ou par une base telle que la soude ou la potasse, de préférence l'anolyte étant choisi parmi l'acide sulfurique et ses sels.

20 21) Procédé selon l'une des revendications 1 à 19, caractérisé en ce que le compartiment anodique contient une solution aqueuse d'un anolyte constitué par une ou plusieurs phosphines hydrosolubles monodentates ou bidentates.

25 22) Procédé selon l'une des revendications 1 à 21, caractérisé en ce que la concentration initiale de l'anolyte dans la solution du compartiment anodique est de 10^{-3} mole/litre à 3 moles/litre.

30 23) Procédé selon l'une des revendications 1 à 22, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre en oeuvre dans le compartiment cathodique une solution aqueuse d'un catalyseur usé, à base de phosphine hydrosoluble monodentate ou bidentate et d'un métal de transition, et plus particulièrement le nickel, transformé au moins en partie en cyanure, ledit catalyseur usé contenant aussi éventuellement un ou plusieurs acides de Lewis, et ladite solution pouvant contenir des quantités relativement faibles de composés comme le butadiène et/ou les pentène-nitriles ou comme l'adiponitrile, le méthyl-glutaronitrile, l'éthyl-succinonitrile, les méthylbutène-nitriles.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 96/02024

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 B01J37/34 B01J31/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FR 2 080 556 A (STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE) 19 November 1971 see example 2 see page 4, line 14 - line 32 ---	1,3,9-13
Y	FR 2 338 253 A (RHONE POULENC IND) 12 August 1977 see claim 1 ---	1,3,9-13
A	EP 0 354 845 A (ATOCHIM ELF SA) 14 February 1990 ---	
A	EP 0 475 820 A (RHONE POULENC NUTRITION ANIMAL) 18 March 1992 ---	
P,X	EP 0 715 890 A (RHONE POULENC FIBER & RESIN IN) 12 June 1996 see claims 1-23 -----	1-6,9, 12-23

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "Z" document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

21 February 1997

Date of mailing of the international search report

05.03.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Thion, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 96/02024

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
FR-A-2080556	19-11-71	DE-A-	2007076	02-09-71
		AT-A-	305306	15-01-73
		BE-A-	762383	02-08-71
		CH-A-	560223	27-03-75
		GB-A-	1315473	02-05-73
		NL-A,B,C	7101136	19-08-71
		SE-B-	376242	12-05-75
		US-A-	3773632	20-11-73
FR-A-2338253	12-08-77	BE-A-	850301	12-07-77
		CA-A-	1082736	29-07-80
		DE-A-	2700904	14-07-77
		GB-A-	1542824	28-03-79
		JP-C-	1170710	17-10-83
		JP-A-	52116418	29-09-77
		JP-B-	57061270	23-12-82
		NL-A,B,C	7700262	15-07-77
		US-A-	4087452	02-05-78
EP-A-0354845	14-02-90	FR-A-	2635317	16-02-90
		CA-A-	1327594	08-03-94
		WO-A-	9001486	22-02-90
		US-A-	5118824	02-06-92
EP-A-0475820	18-03-92	FR-A-	2666250	06-03-92
		CA-A-	2050610	06-03-92
		DE-T-	69100226	02-12-93
		ES-T-	2059082	01-11-94
		IE-B-	64691	23-08-95
		JP-A-	4281847	07-10-92
		US-A-	5442095	15-08-95
EP-A-0715890	12-06-96	FR-A-	2727637	07-06-96
		CA-A-	2164470	07-06-96
		CN-A-	1132115	02-10-96
		JP-A-	8257418	08-10-96

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem Internationale No
PCT/FR 96/02024

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 B01J37/34 B01J31/24

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 B01J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	FR 2 080 556 A (STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE) 19 Novembre 1971 voir exemple 2 voir page 4, ligne 14 - ligne 32 ---	1,3,9-13
Y	FR 2 338 253 A (RHONE POULENC IND) 12 Août 1977 voir revendication 1 ---	1,3,9-13
A	EP 0 354 845 A (ATOCHEM ELF SA) 14 Février 1990 ---	
A	EP 0 475 820 A (RHONE POULENC NUTRITION ANIMAL) 18 Mars 1992 ---	
P,X	EP 0 715 890 A (RHONE POULENC FIBER & RESIN IN) 12 Juin 1996 voir revendications 1-23 -----	1-6,9, 12-23

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

1

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

21 Février 1997

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

05.03.97

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patendaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Thion, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux autres familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 96/02024

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR-A-2080556	19-11-71	DE-A- 2007076 AT-A- 305306 BE-A- 762383 CH-A- 560223 GB-A- 1315473 NL-A, B, C 7101136 SE-B- 376242 US-A- 3773632	02-09-71 15-01-73 02-08-71 27-03-75 02-05-73 19-08-71 12-05-75 20-11-73
FR-A-2338253	12-08-77	BE-A- 850301 CA-A- 1082736 DE-A- 2700904 GB-A- 1542824 JP-C- 1170710 JP-A- 52116418 JP-B- 57061270 NL-A, B, C 7700262 US-A- 4087452	12-07-77 29-07-80 14-07-77 28-03-79 17-10-83 29-09-77 23-12-82 15-07-77 02-05-78
EP-A-0354845	14-02-90	FR-A- 2635317 CA-A- 1327594 WO-A- 9001486 US-A- 5118824	16-02-90 08-03-94 22-02-90 02-06-92
EP-A-0475820	18-03-92	FR-A- 2666250 CA-A- 2050610 DE-T- 69100226 ES-T- 2059082 IE-B- 64691 JP-A- 4281847 US-A- 5442095	06-03-92 06-03-92 02-12-93 01-11-94 23-08-95 07-10-92 15-08-95
EP-A-0715890	12-06-96	FR-A- 2727637 CA-A- 2164470 CN-A- 1132115 JP-A- 8257418	07-06-96 07-06-96 02-10-96 08-10-96